

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP99/5183

49308



REC'D 03 SEP 1999
WIPO PCT

091763280

Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder
anorganische Säureanhydride"

am 21. August 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 G, C 08 L und C 08 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 2. Juli 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 38 167.0

Brand

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend
 - 5 (i) mindestens ein Isocyanat sowie
 - (ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid.
- 10 2. Mischung nach Anspruch 1 enthaltend (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist.
- 15 3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als (ii) Anhydride auf Basis von: Pyromellitsäure, Citracon-säure, Itaconsäure, Phthal-, Isophthal- und/oder Terephthal-säure, Benzoësäure, Phenylessigsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Addukten der Maleinsäure mit Styrol und/oder der Maleinsäure und Alkylenen, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäure, Glutarsäure und/oder Copolymeren von den genannten ungesättigten Säuren mit Comonomeren, die mit diesen Säuren copolymerisierbar sind, eingesetzt werden.
- 20 4. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von (ii) mindestens einem organischen oder anorganischen Säureanhydrid durchführt.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten oder Polyurethanelastomeren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von (ii) mindestens einem organischen oder anorganischen Säureanhydrid durchführt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureanhydride (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Säureanhydride und der eingesetzten Isocyanate, einsetzt.

45

156/98 Sw/gb 19.08.98

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 einsetzt.
- 5 8. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7.
9. Verwendung von Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanen, gegen eine Spaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindung.
10. Verwendung von Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

20

25

30

35

40

45

Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder anorganische Säureanhydride

5 Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

10 (ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid, bevorzugt mindestens ein Carbonsäureanhydrid, wobei (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, enthaltend ist.

15 Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, derart herstellbare Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte und die Verwendung von den erfindungsgemäßen Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

25 Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmittel, Zusatzstoffe, und/oder Hilfsmittel ist allgemein bekannt.

30 Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispiels-

35 weise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und Temperatur eine hydrolytische

40 Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α, β -ungesättigten Estercarboxylaten, die als Katalysatoren zusätzlich zu Aminen eingesetzt wurden, zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, 45 die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Die olefinischen Doppelbindungen der Estercarboxylate sollen Amine durch eine Addition an die Doppelbindung abfangen. US 4 255 526

beschreibt den Einsatz von Aminosäuren bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen zur Erhöhung der Stabilität hinsichtlich Feuchtigkeit und Hitze.

5 Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die eingesetzten Stoffe relativ teuer sind und zudem nach dem Stand der Technik erst bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zugegeben werden. Bislang ist es nicht gelungen, Hydrolysestabilisatoren zu entwickeln, die erst nach dem Verarbeitungs-
 10 prozeß ihre Aktivität entwickeln. In den überwiegenden Fällen greifen die bisher verwendeten Materialien direkt in den Reaktionsverlauf bei der Verarbeitung von Isocyanaten und gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen ein, verändern die Reaktivität dieser Komponenten zueinander und machen eine weitere System-
 15 anpassung unumgänglich. Auch die in DE-A 23 50 684 beschriebenen Katalysator-Säure-Komplexe werden bei der Herstellung der Polyurethane zu den Ausgangskomponenten zugegeben. Eine Zugabe eines Hydrolysestabilisators, der die Reaktivität des Systems während des Verarbeitungsprozesses nicht beeinflußt und über die Iso-
 20 cyanatkomponente zugegeben wird ist nicht bekannt.

EP-A 711 799 beschreibt die Herstellung von Polyurethanformkörpern mit einem zelligen Kern und einer verdichteten Randzone, die in Gegenwart von polymeren Carbonsäuren oder deren Derivaten
 25 hergestellt werden, wobei die Polymere der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente zugegeben werden. Die Aufgabe, die dieser Schrift zugrunde lag, war der Ersatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Treibmitteln und die Herstellung von Formkörpern mit einer verbesserten Haut. Das Problem der Alterungsprozesse bei
 30 Polyurethanen wird in dieser Schrift nicht angesprochen.

Häufig werden zur Herstellung von Polyurethansystemen Katalysatoren, beispielsweise organische Amine, eingesetzt, die bei einer Herstellung von Polyurethanschäumen bevorzugt sowohl
 35 die Treibreaktion, d.h. die Umsetzung der Isocyanatgruppen mit beispielsweise Wasser zur Bildung von Kohlendioxid, als auch die Vernetzungsreaktion zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen und Isocyanaten zur Urethangruppe beschleunigen. Um das Fließvermögen und die Durchhärtung der Reaktionsmischungen zu verbessern, kann
 40 es insbesondere bei der Herstellung von geschäumten Polyurethanen vorteilhaft sein, die Amine blockiert durch Salzbildung mit einer organischen Säure, üblicherweise Ameisen-, Essig- oder Ethylhexansäure, einzusetzen. Während der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion unter Einwirkung der Reaktionswärme zerfallen die
 45 thermisch reversibel blockierten Katalysatoren, das katalytisch aktive Amin wird freigesetzt und die Vernetzungs- oder Schäumreaktion setzt erst nach ausreichender Start- und Steigzeit des

Reaktionsgemisches verstärkt ein. Katalysatoren dieser Art werden in DE-A 28 12 256 beschrieben.

Nachteilig an diesem Einsatz von verzögert wirkenden Katalysatoren ist die Tatsache, daß diese Katalysatoren in einem äquimolaren Verhältnis von basischem Katalysator zu blockierender Säure eingesetzt werden und nach erfolgter Katalyse der Katalysator unblockiert in dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt vorliegt. Auch ist anzumerken, daß die Katalysatoren meistens mit 10 leichtflüchtigen Säuren blockiert werden und diese während der hohen Temperaturen des Verarbeitungsprozesses aus dem System verdampfen und für eine Blockierung des Katalysators nicht mehr vorliegen. Darüber hinaus können in den überwiegenden Fällen nicht ausschließlich blockierte Katalysatoren eingesetzt werden, weil 15 ansonsten die Reaktion zu langsam wird, so daß niemals die gesamte Menge des im System verbleibenden Katalysators blockiert wird und sehr große Anteile freien Katalysators die Urethanspaltung katalysieren können.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, eine Mischung zu entwickeln, die bei der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion zu Produkten mit einer verbesserten Stabilität gegen Alterungsprozesse, insbesondere gegen Hydrolyse, führt. Des weiteren sollte ein Stabilisator entwickelt werden, der es ermöglicht, 25 die Hydrolyse bei Polyetherurethanen zurückzudrängen und damit auch zu verhindern, daß aromatische Amine freigesetzt werden.

Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Mischungen gelöst werden, die bevorzugt als Komponenten bei der Herstellung 30 von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden können.

Es konnte überraschend festgestellt werden, daß ein bei einer Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten anwesender 35 aminischer Katalysator nicht nur die Polyadditionsreaktion, d.h. die Bildung von Urethangruppen beschleunigt, sondern nach erfolgter Polyadditionsreaktion auch und verstärkt die Spaltung der Urethanbindungen katalysiert. Dies gilt insbesondere bei einer Lagerung der Polyisocyanat-Produkten unter feuchten und warmen 40 Bedingungen und wird durch die Tatsache verstärkt, daß der Katalysator nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nicht blockiert und damit aktiv vorliegt und die Rückspaltung katalysiert. Die Spaltung der Urethanbindung führt nicht nur zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, sondern kann auch zur Bildung von 45 Aminen führen, die unerwünscht sind.

Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes von (ii) mindestens einem Säureanhydrid erreicht man, daß die Anhydride in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten insbesondere unter feuchten und warmen Bedingungen zu den Säuren hydrolysiert werden. Diese nach 5 der Hydrolyse entstandenen Säuren blockieren die gegebenenfalls in den Produkten enthaltenen aminischen Katalysatoren beispielsweise durch Protonierung oder Reaktion und verhindern somit unter den genannten Bedingungen eine effektive Rückspaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindungen. Zudem werden durch eine 10 unerwünschte Spaltung von Urethan- und/oder Harnstoffbindungen gegebenenfalls entstandene freie Aminogruppen durch Reaktion mit den erfindungsgemäßen Säureanhydriden gebunden.

Die Säureanhydride werden somit in Polyisocyanat-Polyadditions- 15 produkten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditions- produkte, beispielsweise von Urethan- und/oder Harnstoff- bindungen, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der 20 Katalysatoren oder durch Reaktion mit den Katalysatoren. Zudem können die Säureanhydride in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen, beispielsweise zu Amiden, in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden.

25 Die Diffusion von Aminen aus den Polyisocyanat-Polyadditions- produkten und die Rückspaltung der Urethanbindung beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren kann damit erfindungsgemäß vermindert kann.

30

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Säureanhydride, die bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden, den Herstellprozeß nahezu unbeschadet überstehen und nicht wesentlich in die Reaktion eingreifen. Dies 35 gilt insbesondere, wenn man die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten einsetzt, da diese Komponente üblicherweise frei von Wasser ist und somit eine Hydrolyse der Anhydride vermieden werden kann.

40 Überraschend konnte festgestellt werden, daß die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten bei Raumtemperatur, d.h. 25°C stabil sind und die Isocyanatgruppen nicht oder nicht wesentlich mit den Anhydridgruppen reagieren.

Die erfindungsgemäßen Säureanhydride, bevorzugt die erfindungsgemäßen Mischungen, kann man bevorzugt zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten

5 reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln einsetzen. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbharte oder harte Polyurethanschäume, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Mischungen in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere

10 15 Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein.

20 Als Isocyanate kommen in den erfindungsgemäßen Mischungen beispielsweise nachfolgend beschriebene Verbindungen in Frage:

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen

25 organischen Isocyanate, bevorzugt mehrfunktionellen, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkyldiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecan-30 diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-35 5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat

40 (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten,

45 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'-

und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

5

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Iso-cyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielsweise genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-,

10 Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf 15 das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxethylen-, Polyoxypolylen- und Polyoxypolylen-polyoxethylen-glykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 25 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiiisocyanaten 30 oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanatringe enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- 35 und/oder 2,6-Toluylendiiisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenyl-methan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4-

40 und/oder 2,6-Toluylendiiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI,

45 Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat Einsatz, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

Prinzipiell ist jedoch die Wirksamkeit dieser Anhydride unabhängig vom eingesetzten Isocyanat.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10000, verwendet. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyester-amide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymer-modifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Ppropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Ppropf-polyether-polyolen oder Polyester-polyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyether-polyaminen gemischt werden.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glyzerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als

Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 5 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche 10 eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

15 Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis 20 25 <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, 30 Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder 35 Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer 40 Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

Als (ii) können organische oder anorganische Säureanhydride, beispielsweise auch Polyanhydride, eingesetzt werden, bevorzugt Carbonsäureanhydride, beispielsweise Anhydride aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Carbonsäuren mit üblicherweise 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 2, Carboxylgruppen, wobei auch gemischte Anhydride hergestellt auf der Basis von mindestens zwei verschiedenen Carbonsäuren eingesetzt werden können. Als Anhydride können auch Polyanhydride eingesetzt werden, die durch Di- und/oder Polycarbonsäuren erhältlich sind bzw. 5 Copolymeren aus Anhydriden und unterschiedlichsten Alkenen. Bevorzugt sind die Carboxylgruppen der Verbindungen weitgehend, besonders bevorzugt vollständig in die entsprechenden Anhydride überführt. Die Verbindungen (ii) weisen üblicherweise ein Molekulargewicht von 60 bis 1000000 auf. Beispielhaft seien genannt:

10 15 Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Pentansäureanhydrid, Hexansäureanhydrid, Heptansäureanhydrid, Oktansäureanhydrid, Dimethylolpropionsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 4,4'-Ethylenglykobis-anhydrotrimellithat, 4,4'-(2-Acetyl-1,3-glycerin)bis-anhydrotrimellithat, Decandionsäureanhydrid, Dodecandionsäureanhydrid, Azelainsäureanhydrid, Pimelinsäureanhydrid, Brassylsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 20 25 Chlorendicsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Mellophansäureanhydrid, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Benzol-1,2,3-tricarbonsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid, Diphenyl-3,3'-4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Diphenyl-2,2'-3,3'-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäureanhydrid, 30 35 40 45 anhydrid, Naphthalin-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Decahydronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 4,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 2,7-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Phenanthren-1,3,9;10-tetracarbonsäureanhydrid, Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäureanhydrid, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methananhidrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methananhidrid, 1,1-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethananhidrid, 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethananhidrid, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propananhidrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propananhidrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfonanhidrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)etheranhidrid, Ethylentetracarbonsäureanhydrid, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrrolidin-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, Mellithsäureanhydrid, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbon-

säureanhydrid, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäureanhydrid, Benzoësäureanhydrid, Phenylessigsäureanhydrid, Cyclohexylalkansäureanhydride, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Poly-maleinsäureanhydrid, Anhydride auf der Basis von Addukten der Maleinsäure mit Styrol, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Anhydride aus Maleinsäure und beliebigen Alkylenen, wie n-Octylen-Bernsteinsäureanhydrid, n-Dodicylen-

10 bernsteinsäureanhydrid und/oder Copolymeren aus Anhydriden und beliebigen weiteren Comonomeren, wie Isobuten und Maleinsäureanhydrid, Poly-(ethylen-co-acrylsäurebutylester comaleinsäuredianhydrid) und/oder Poly-(styrol-co-maleinsäureanhydrid), wobei die entsprechenden Di- oder Polysäuren teilweise oder bevorzugt

15 vollständig als Anhydride vorliegen. Die entsprechenden Anhydride können bei den Di- oder Polysäuren, soweit dies sterisch möglich ist, sowohl inter- als auch intramolekular ausgebildet sein.

Als Comonomere, die mit den ungesättigten Carbonsäuren bzw. 20 Carbonsäureanhydriden copolymerisierbar sind, können beispielsweise des weiteren Verwendung finden:

Olefine wie z.B. Ethylen, Propylen, n-Butylen, Isobutylen, n-Octylen, n-Dodicylen und Diisobuten, Vinylalkylether, wie z.B. 25 Vinylmethyl-, Vinylethyl-, Vinylpropyl-, Vinylisopropyl-, Vinylbutyl-, Vinylisobutyl- und Vinyl-tert.-butylether, Vinylaromaten, wie z.B. Styrol und α -Methylstyrol, Furan und 2-Methylfuran, Diketen, Acryl- und Methacrylsäurederivate, beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Alkyl(meth)acrylate, wie 30 z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat und Tert.-butyl(meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hydroxyisobutyl(meth)acrylat, Vinylcarbon- 35 säureester, wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylbutyrat und Vinylpivalat und andere vinylgruppenhaltige Monomere wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylmethylacetamid und N-Vinylimidazol.

40 Bevorzugt werden als (ii) Anhydride auf der Basis folgender Verbindungen eingesetzt: Pyromellitsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Phthal-, Isophthal- und/oder Terephthalsäure, Benzoësäure, Phenylessigsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Addukten der Maleinsäure mit Styrol und/oder der Maleinsäure 45 und Alkylenen, beispielsweise den bereits beschriebenen Comonomeren, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäure, Glutarsäure und/oder Copolymeren von den genannten ungesättigten

Säuren mit Comonomeren, die mit diesen Säuren copolymerisierbar sind.

Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Anhydride, die 5 sich gut in (i) lösen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung.

10 Zusätzlich zu (i) und (ii) können die Mischungen Treibmittel, Zusatzstoffe, Hilfsmittel und/oder Katalysatoren, beispielsweise solche, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten, beispielsweise die Treib- und/oder Ver-15 netzungsreaktion, beschleunigen, enthalten.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im 20 Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und/oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pantan und Cyclopantan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der bei-25 spielt genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen 35 genannt.

Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Tri-40 ethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butan-diamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropyl-45 amin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin,

Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanol-amin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Dimethyl-5 piparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren 10 können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von 15 organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

20 Die erfindungsgemäßen Mischungen werden bevorzugt zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise kompakten oder zelligen, beispielsweise mikrozelligen, thermoplastischen oder vernetzten, harten, halbharten oder weichen, elastischen 25 oder unelastischen Polyurethanen eingesetzt.

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte sind beispielhaft bereits beschrieben worden. Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die 30 gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 35 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zum mindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 40 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen

5 Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane- und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

10

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder

15 Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Säureanhydride werden erfindungsgemäß der B-Komponente zugegeben. In der A-Komponente kann das Anhydrid nur mit einer begrenzten Lebensdauer eingebracht werden,

20 ohne die Systemparameter zu verändern, da die in dieser Komponente vorliegenden aminischen Katalysatoren und das Wasser zu einer Hydrolyse des Anhydrids beitragen und damit die Aktivität der Katalysatoren bereits in den nicht verarbeiteten Systemen herabsetzen.

25 In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte setzt man die Säureanhydride (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Säureanhydride und der eingesetzten Isocyanate, ein.

30

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur

35 hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 1 angegebenen Zusätze an Säureanhydriden der Isocyanat-Komponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Poly-Komponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säureanhydriden hergestellt.

40

45

A-Komponente

97 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 14 : 86,

5 3 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 30 : 70,

10 3,31 Gew.-Teile Wasser,

15 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol,

0,6 Gew.-Teile Dimethylaminodiglykol und

20 0,5 Gew.-Teile eines Stabilisators (Tegostab® B 8631, Goldschmidt)

B-Komponente

25 Mischung aus einem Polymer-MDI (Gewichtsanteil 50 %) und einem difunktionellem MDI-Gemisch (Gewichtsanteil 50 %) mit einem NCO-Gehalt von 32,7 %.

30 Tabelle 1

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
1	Maleinsäureanhydrid, 1,0 Gew.-%
2	Pyromellitsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
35 3	Bernsteinsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
4 4	Polymaleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 500, 1,2 Gew.-%
40 5	Poly(methylvinylether-alternierend-maleinsäureanhydrid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 216000, 0,7 Gew.-%
45 6	Glutarsäureanhydrid, 1,9 Gew.-%
7	Dodecenybernsteinsäureanhydrid, 4,3 Gew.-%
8	Polytetramethylenetherglykol endcapped mit Trimellitsäureanhydrid, 2,3 Gew.-%
9	Maleinsäureanhydrid/Butadien-Copolymer, 5,0 Gew.-%

Die Herstellung der Weichschaumstoffe erfolgte derart, daß man 750 g A-Komponente bei Raumtemperatur in einem 5 l Eimer bei einer Kennzahl von 100 mit 393 g B-Komponente mit einem Rührwerk vermischte, die aufschäumende Mischung bei Erreichen der 5 Startzeit in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 40x40x10 cm goß, die Form verschloß und nach Erreichen der Gelzeit den Weichschaum entformte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanschaumstoffe wurden 10 hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften direkt nach der Herstellung sowie nach einer Lagerung von 3 Tagen bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu Weichschaumstoffen, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren (Ver- 15 gleich), untersucht. Die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere die deutlich gesteigerte Stabilität der erfindungsgemäß Schaumstoffe sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

	Beispiel	DVR	RPE	Stauchhärte	Zugfestigkeit	Dehnung
5	Vergleich o.L.	4,1	68,5	5,1	95	96
	Vergleich m.L.	15,6	49,3	3,8	59	105
	1 o.L.	3,6	69,7	4,9	88	84
	1 m.L.	5,6	64,3	5,1	71	79
10	2 o.L.	4,7	68,0	4,9	88	95
	2 m.L.	6,1	61,0	4,1	79	105
	3 o.L.	4,3	72,7	5,6	88	85
	3 m.L.	5,7	65,2	4,5	101	104
15	4 o.L.	3,9	70,6	5,1	91	91
	4 m.L.	5,9	63,5	3,9	88	101
	5 o.L.	5,1	67,8	4,7	88	91
	5 m.L.	7,3	60,5	4,4	76	99
20	6 o.L.	3,3	69,7	4,6	93	96
	6 m.L.	5,7	63,5	3,8	76	96
	7 o.L.	3,4	68,9	4,6	81	85
	7 m.L.	7,3	59,9	3,8	70	94
25	8 o.L.	3,9	68,9	6,3	91	86
	8 m.L.	5,7	64,0	4,9	76	86
	9 o.L.	3,9	70,4	5,5	93	89
	9 m.L.	5,2	65,3	4,1	76	88

30 o.L.: ohne Lagerung

m.L.: mit Lagerung

35 DVR: Druckverformungsrest, angegeben in [%],
gemessen nach DIN 53572RPE: Rückprallelastizität, angegeben in [%],
gemessen nach DIN 5357340 Stauchhärte: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53577
bei 40 % Verformung

Zugfestigkeit: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53571

45 Dehnung: angegeben in [%], gemessen nach DIN 53571

Die überraschenden Vorteile der vorliegenden Erfindung sollen zum Beispielhaft für die Herstellung von Polyurethan-Schuhsohlen dargestellt werden.

5 Ein wichtiges Qualitätskriterium für Polyetherurethanschuhsysteme ist das Dauerbiegeverhalten. Geprüft wird das Dauerbiegeverhalten nach folgender Methode: In einem entsprechenden Polyurethanformkörper bzw. einer Schuhsohle wird ein 2 mm breiter Einstich geschnitten und darauf das Material dem Biegetest unterworfen.

10 Dieser sieht vor, daß das Material bei 100000 Biegungen von 90° und einer Frequenz von 150 Biegungen/Minute eine maximale Rißerweiterung von 4 mm erfahren darf, um den Test noch zu bestehen. Darüber hinaus muß das System den Biegetest auch bestehen, nachdem es einer hydrolytischen Alterung unterzogen wurde. Erschwert 15 wird die Prüfung dadurch, daß der Dauerbiegetest in einen vor und nach Hydrolyse überlappenden Indexbereich bestanden werden muß.

Mit den folgenden Rezepturen, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethan-Schuhsohlen eingesetzt werden können, wurden

20 Prüfkörper hergestellt, die auf ihr Dauerbiegeverhalten vor und nach Lagerung untersucht wurden.

A-Komponente

25 30 Gew.-Teile eines trifunktionelle Polyetherpolyols basierend auf Propylenoxid mit einem Ethylenoxidendblock von 21 % mit einer OH-Zahl von 26 mg KOH/g und einer und einer mittleren Funktionalität von 3;

30 57,3 Gew.-Teile eines difunktionelle Polyetherpolyols basierend auf Propylenoxid mit einem Ethylenoxidendblock von 19 % mit einer OH-Zahl von 28 mg KOH/g und einer und einer mittleren Funktionalität von 2;

35 7,5 Gew.-Teile Butandiol-1,4

4,5 Gew.-Teile 25%igen Lösung von Dabco in Butandiol-1,4

0,2 Gew.-Teile Zinnkatalysators

40 0,47 Gew.-Teile Wasser

B-Komponente

Präpolymer (96 Gew.-%) mir einem NCO-Gehalt von 20,5 % erhalten durch Umsetzung von 4,4'-MDI (76 Gew.-%), einem Polymer MDI 5 (4 Gew.-%), einem difunktionellen Polyol (14 Gew.-%) mit einer Hydroxylzahl von 104 mg KOH/g, basierend auf Propylenoxid und Dipropylenglykol (5 %) sowie 4 Gew.-% Alkylbernsteinsäure-anhydrid.

10 Die Vergleichsprüfkörper wurden mit einer B-Komponente hergestellt, die 100 % des Prepolymers und kein Säureanhydrid enthielt.

Die Herstellung der Polyurethanprüfkörper erfolgte derart, daß 15 man die A-Komponente bei 25°C Temperatur in einer EMB Niederdruck Puromaten mit der B-Komponente bei einem Masseverhältnis (MV) von A-Komponente zu B-Komponente, das in der Tabelle 3 angegeben ist, vermischt, die aufschäumende Mischung in eine auf 45°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 20x20x1 cm goß, 20 die Form verschloß und nach 4,5 Minuten der Gelzeit den mikrozellulären Schaum (das geschäumte Elastomer) entformte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanformkörper wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften nach einem Tag 25 Lagerung und Nachreaktion bei Raumtemperatur sowie nach einer Lagerung von 7 Tagen bei 70°C und 100 % rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu den zelligen Elastomeren, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren (Vergleich), untersucht. Die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere das deutlich verbesserte 30 Dauerbiegeverhalten der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 3

35

Beispiel	Gew.-% Anhydrid in B	MV A:B =100:	Dauerbiege-eigenschaften	
			vor Lagerung	nach Lagerung
Vergleich	0	90	6,8; 5,5; 7,0; 7,8	10000 Bruch
Vergleich	0	92	5,3; 6,2; 4,5; 4,8	50000 Bruch
Vergleich	0	95	60000 Bruch	5,4; 8,0; 7,2; 5,0
Vergleich	0	98	40000 Bruch	6,0; 5,5; 5,9; 5,7
Vergleich	0	101	10000 Bruch	5,6; 5,6; 5,5; 4,6
40 10	4	96	5,2; 4,5; 4,8; 4,7	90000 Bruch
11	4	99	4,2; 3,8; 3,2; 3,7	7,1; 5,6; 6,0; 5,5
45 12	4	102	4,2; 3,3; 3,2'; 3,5	5,5; 5,8; 6,0; 5,4
13	4	104,5	3,5; 3,3; 3,8; 3,7	4,8; 5,6; 5,0; 5,5

Die Zahl bei den Dauerbiegeeigenschaften vor der Angabe "Bruch" gibt an, nach wie vielen Belastungen der Prüfkörper brach. Die anderen Angaben bezeichnen die Rißweiterung in mm, wobei zunächst ein Einstich von 2mm vorgenommen wird und nach dem Dauerbiegeversuch die maximale Rißweiterung inklusive Einstich nicht mehr als 6mm betragen darf, um den Test noch zu bestehen.

Das Dauerbiegeverhalten konnte durch die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane deutlich verbessert werden, sowohl vor 10 als auch nach einer Lagerung unter hydrolytischen Bedingungen. Dieser Vorteil konnte über einen sehr weiten Indexbereich, d.h. Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente B, erreicht werden, so daß die 15 Verarbeitungssicherheit des Systems beim Kunden signifikant verbessert wird und weniger Reklamationen zu befürchten sind.

20

25

30

35

40

45

Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder
anorganische Säureanhydride

5 Zusammenfassung

Mischung enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

10

(ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches
Säureanhydrid.

15**20****25****30****35****40****45**